



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C01B 13/14, C23C 18/12, C01G 25/00, H01L 41/18, 27/10</p>	<p>AI</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/36353</p> <p>(43) 国際公開日 1999年7月22日(22.07.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/00167</p> <p>(22) 国際出願日 1999年1月19日(19.01.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/8019 1998年1月19日(19.01.98) JP 特願平10/347372 1998年12月7日(07.12.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) セイコーエプソン株式会社 (SEIKO EPSON CORPORATION)[JP/JP] 〒163-0811 東京都新宿区西新宿二丁目4番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 邱 宏(QIU, Hong)[CN/JP] 角 浩二(SUMI, Kouji)[JP/JP] 島田勝人(SHIMADA, Masato)[JP/JP] 西脇 学(NISHIWAKI, Tsutomu)[JP/JP] 長谷川和正(HASEGAWA, Kazumasa)[JP/JP] 〒392-8502 長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内 Nagano, (JP)</p>	<p>(74) 代理人 弁理士 稲葉良幸, 外(INABA, Yoshiyuki et al.) 〒105-0001 東京都港区虎ノ門3丁目5番1号 37森ビル803号室 TMI総合法律事務所 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書 補正書</p>	
<p>(54)Title: PROCESS FOR THE FORMATION OF OXIDE CERAMIC THIN FILM</p> <p>(54)発明の名称 酸化物セラミックス薄膜の形成方法</p> <p>(57) Abstract A process for the formation of an oxide ceramic thin film, which permits the control of film oxygen content and can give a film reduced in oxygen deficiency. The process is characterized in that the step of forming an amorphous thin film, the step of heating the thin film to crystallize it or the step of heat-treating the crystallized film is conducted in a moisture-containing atmosphere.</p>		

(57)要約

本願発明は、膜中酸素量の制御が可能で、酸素欠損の少ない酸化物セラミックス薄膜の形成方法を提供する。このために、本願発明は、非晶質状の薄膜を形成する工程、または前記非晶質状の薄膜を加熱し結晶化させる工程、または該工程の後に設けた熱処理工程において、水分を含む雰囲気下で処理を行うことを特徴とする。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SG シンガポール
AL アルバニア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SI スロヴェニア
AM アルメニア	FR フランス	LR リベリア	SK スロヴァキア
AT オーストリア	GA ガボン	LS レソト	SL シェラ・レオネ
AU オーストラリア	GB 英国	LT リトアニア	SN セネガル
AZ アゼルバイジャン	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SZ スワジランド
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE グルジア	LV ラトヴィア	TD チャード
BB バルバドス	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BE ベルギー	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BF ブルキナ・ファソ	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BG ブルガリア	GW ギニア・ビサウ	MK マケドニア国ユーゴスラヴィア 共和国	TR トルコ
BJ ベナン	GR ギリシャ	ML マリ	TT トリニダード・トバゴ
BR ブラジル	HR クロアチア	MN モンゴル	UA ウクライナ
BY ベラルーシ	HU ハンガリー	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CA カナダ	ID インドネシア	MW マラウイ	US 米国
CF 中央アフリカ	IE アイルランド	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CG コンゴ	IL イスラエル	NE ニジェール	VN ヴिएトナム
CH スイス	IN インド	NL オランダ	YU ユーゴスラビア
CI コートジボアール	IS アイスランド	NO ノールウェー	ZA 南アフリカ共和国
CM カメルーン	IT イタリア	NZ ニュー・ジージーランド	ZW ジンバブエ
CN 中国	JP 日本	PL ポーランド	
CU キューバ	KE ケニア	PT ポルトガル	
CY キプロス	KG キルギスタン	RO ルーマニア	
CZ チェッコ	KP 北朝鮮	RU ロシア	
DE ドイツ	KR 韓国	SD スーダン	
DK デンマーク	KZ カザフスタン	SE スウェーデン	
EE エストニア	LC セントルシア		

明細書

酸化物セラミックス薄膜の形成方法

技術分野

- 5 本発明は、その材料の強誘電性、圧電性、焦電性、導電性、透光性、容量性などを用いた電子デバイスに適用される、酸化物セラミックス薄膜の形成方法に関する。

背景技術

- 本発明に関わる従来技術としては、ジャパニーズジャーナルオブアプライドフ
10 イジックス1997年第36巻5803-5807ページに記載の論文がある。
同従来例記載のチタン酸ジルコン酸鉛（以下、P Z Tと示す）セラミックス薄膜
の形成方法においては、基板上にゾル原料溶液をディップコーティングし、11
0℃処理で乾燥し、350℃処理で脱脂し、500℃処理で結晶化させることに
より、P Z T薄膜を形成している。通常これらの熱処理工程は、エアーまたは酸
15 素雰囲気下で行なわれる。

- しかしながら、上記従来例における酸化物セラミックス薄膜の形成方法におい
ては、エアーまたは酸素雰囲気下で行なわれる上記乾燥・脱脂・結晶化の熱処理
工程において、薄膜中の酸素量の制御が困難であった。例えば、本発明者の実験
において、P Z T薄膜を形成するため、ゾル原料として酢酸鉛（II）三水和物、
20 ジルコニウムアセチルアセトナート、チタニウムテトライソプロポキシドを2-
n-ブトキシエタノールに溶解し、更にポリエチレングリコールを添加したもの
を用い、これを基板上にスピンコートし、乾燥・脱脂・結晶化をすべてエアー雰
囲気下で行ったものは、結晶化後の酸素量が化学量論組成に対し、40%程度も
欠損している場合もあった。
- 25 本発明は上記従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、膜中酸素量の制
御が可能で、酸素欠損の少ない酸化物セラミックス薄膜の形成方法を提供するこ
とを目的とする。

また製造工程で酸素の抜け出しを防止するとともに薄膜などの材料に影響を与えることのない酸化物セラミックス薄膜の形成方法を提供することを他の目的とする。

発明の概要

- 5 以上の課題を解決するため、本発明の酸化物セラミックス薄膜の形成方法は、次の点を特徴とする。

- (1) 任意の基板上に非晶質状の薄膜を形成する工程および前記任意の基板と非晶質状の薄膜とを加熱し結晶化させる工程を有する酸化物セラミックス薄膜の形成方法において、非晶質状の薄膜を形成する工程、非晶質状の薄膜を加熱し結晶化させる工程またはこれら工程の後に設けた熱処理工程のいずれか一以上の工程において、水分を含む雰囲気下で処理する工程を含んでいること。
- 10

本発明において、「水分を含む雰囲気」とは、水槽内などの水100%の雰囲気その他、水蒸気雰囲気も含むものとする。

- (2) 前記水分を含む雰囲気下で処理する工程は、当該液体として超臨界状態の水を使用すること。
- 15

(3) 非晶質状の薄膜を形成する工程は、前記任意の基板上にゾル溶液を塗布する工程および前記塗布したゾル溶液を乾燥させる工程を含むゾルゲル法またはスパッタ法を使用すること。

- (4) 前記酸化物セラミックス薄膜を、チタン酸ジルコン酸鉛系薄膜とすること。
- 20

(5) 前記水分を含む雰囲気下で処理する工程を前記熱処理工程において実施する場合に、当該液体を水100%とすること。。

(6) 前記水分を含む雰囲気下で処理する工程は、当該雰囲気の圧力を200気圧以下に設定して実施すること。

- 25 (7) 前記熱処理工程の温度を700℃以下とすること。

(8) 任意の基板上に非晶質状の薄膜を形成する工程と前記非晶質状の薄膜を結晶化させる工程とを有する酸化物セラミックス薄膜の形成方法において、非晶

質状の薄膜を結晶化させる工程において、水中において水熱処理を加えることにより前記非晶質状の薄膜を結晶化させること。

(9) 前記非晶質状の薄膜を結晶化させる工程では、pHが7に調整された水を使用して水熱処理を加えること。

5 (10) 前記非晶質状の薄膜を結晶化させる工程では、前記水熱処理の圧力を2乃至20気圧の範囲に設定して水熱処理を加えること。

(11) 前記非晶質状の薄膜を結晶化させる工程では、前記水熱処理の温度を120℃乃至250℃の範囲に設定して水熱処理を加えること。

10. 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施例について詳細に説明する。

(実施例1)

本発明の実施例1は、PZT薄膜の脱脂を、液体を含む雰囲気下で行う酸化物セラミックス薄膜の形成方法に関する。

15 基板としては、単結晶珪素基板上に熱酸化SiO₂膜を1μm形成し、スパッタリング法でチタン200Å、白金2000Å、チタン50Åの順に積層形成したものをを用いる。次にその上にPZTゾル原料のスピンコートによる塗布を行った。ゾル原料としては酢酸鉛(II)三水合物、ジルコニウムアセチルアセトナート、チタニウムテトライソプロポキシドを2-n-ブトキシエタノールに溶解し、更にポリエチレングリコールを添加したものをを用いた。原料溶液中のPb:Zr:Tiは110:52:48となるように調合した。ゾル原料の塗布後、エアー雰囲気で80℃と200℃の2段階で乾燥を行い、ゾル膜のゲル化を行った。そして、ゲル化したPZT薄膜の脱脂を、温度400℃にて、エアー雰囲気、水100%雰囲気1気圧、水100%雰囲気100気圧下で行ってみた。時間は3
25 0分とした。水の臨界点は374℃21.8気圧であるため、この時の水は超臨界状態となっている。この処理後のPZT薄膜の組成をEDX(エネルギー分散型X線マイクロアナライザー)にて評価した。評価対象の特性X線は、PbMα線

(2.38 keV)、Ti K α 線 (4.52 keV)、O K α 線 (0.52 keV) とした。それぞれの試料における、特性X線強度のPb/Ti比、及びO/Ti比を表1に示す。

表1：400℃脱脂時雰囲気を変えた時の特性X線強度比

雰囲気	Pb/Ti	O/Ti
エアー	7.2	1.3
水100%1気圧	7.2	1.6
水100%100気圧	2.3	1.7

- 5 400℃処理中の雰囲気が水100%1気圧の場合は、O/Ti比が1.6と、エアー雰囲気のそれ1.3に対し、若干増加し、PZT薄膜中の酸素量の増加が示唆されている。従って、ソルゲル法成膜PZT薄膜において、脱脂時の雰囲気に水を含ませることにより、PZT薄膜中の酸素量の制御が可能となる。また、
- 10 雰囲気が水100%100気圧の場合は、Pb/Ti比が2.3と、他の条件のそれ7.2に対し急激に低下し、膜中の鉛の欠落が示唆されている。この処理後のPZT薄膜を広角法XRD (X線回折) で評価したところ、いずれも特定の鋭い回折線は見られず、非晶質状の構造であった。

- 次に、前記基板上に前記ソル原料塗布、及び200℃までの熱処理を計4回繰り返した試料に400℃で同様の処理を行ってみた。エアー雰囲気処理の場合は
- 15 、PZT薄膜に直線状のクラックが生じたが、水100%1気圧と100気圧の場合は、クラックの発生はなかった。従って、脱脂時の雰囲気に水を含ませることにより、脱脂時やその後のPZT薄膜にかかる応力を緩和することができると考えられ、このためクラックの発生を抑えることができる。

- 以上の実施例は、ソルゲル成膜のPZT薄膜における、非晶質状の薄膜を形成
- 20 するための脱脂時の雰囲気に水を含ませた例であるが、例えば、上記実施例においても、ソル原料塗布後の乾燥時や、一旦脱脂した後に熱処理工程を設け、該熱処理工程においても、本発明を適用し、雰囲気に水を含ませてよい。薄膜材料もPZTに限らず、PZT系の材料、例えば、PZTにマグネシウムニオブ酸鉛などを添加した材料や、その他のセラミックス材料、チタン酸鉛ランタン (Pb

、 $(La)TiO_3$)、ジルコニウム酸鉛ランタン ($(Pb, La)ZrO_3$)、
ジルコニウム酸チタン酸鉛ランタン ($(Pb, La)(Zr, Ti)O_3:PL$
ZT)、マグネシウムニオブ酸ジルコニウム酸チタン酸鉛 ($Pb(Mg, Nb)$
($Zr, Ti)O_3:PMN-PZT$)、チタン酸ストロンチウム、ニオブ酸リ
5 チウム、ジルコニア、Y-1、ITO等に本発明を適用してよい。また、成膜方
法もゾルゲル法の他に、MOD (Metallo-Organic Decomposition) 法、スパッ
タ法で非晶質の薄膜を形成してもよい。

(実施例2)

本発明の実施例2は、PZT薄膜の結晶成長後に液体を含む雰囲気下で熱処理
10 を行う酸化物セラミックス薄膜の形成方法に関する。

基板としては、単結晶珪素基板上に熱酸化 SiO_2 膜を $1\mu m$ 形成し、スパッ
タリング法でチタン 200\AA 、白金 2000\AA 、チタン 50\AA の順に積層形成し
たものを用いる。次にその上にPZTゾル原料のスピンコートによる塗布を行っ
た。ゾル原料としては酢酸鉛(II)三水和物、ジルコニウムアセチルアセトナー
15 ト、チタニウムテトライソプロポキシドを2-n-ブトキシエタノールに溶解し
、更にポリエチレングリコールを添加したものを用いた。原料溶液中の $Pb:Zr:Ti$
は $110:52:48$ となるように調合した。ゾル原料の塗布後、エー
ア-雰囲気で $80^\circ C$ と $200^\circ C$ の2段階で乾燥を行い、ゾル膜のゲル化を行った。
そして、ゲル化したPZT薄膜の脱脂を、温度 $400^\circ C$ エーア-雰囲気で行い、更
20 に非晶質状薄膜を結晶化する工程として、赤外線急加熱アニール(以下、RTA
と示す)をエーア-雰囲気で $650^\circ C$ と $900^\circ C$ の2段階で連続的に行った。この
試料に対して水 100% 雰囲気、温度 $400\sim 600^\circ C$ 、圧力 $100\sim 1000$
気圧にて時間30分熱処理を行い、この処理後のPZT薄膜の組成をEDXに
て評価した。評価対象の特性X線は、 $PbM\alpha$ 線(2.38keV)、 $TiK\alpha$
25 線(4.52keV)、 $OK\alpha$ 線(0.52keV)とした。それぞれの試料に
おける、特性X線強度の Pb/Ti 比、及び O/Ti 比を表2に示す。

表2：結晶化RTA後に水 100% 熱処理を行った時の特性X線強度比

処理温度 (°C)	水圧力 (気圧)	Pb/Ti	O/Ti
なし	なし	7.4	2.0
400	200	7.4	2.0
600	100	7.3	2.8
600	200	7.3	2.8
600	1000	6.5	2.0
700	100	6.7	2.1
800	100	4.5	1.2

- 400°C200気圧処理の場合、Pb/Ti比及びO/Ti比は、処理なしの場合と同じである。600°C100気圧及び200気圧で処理を行うと、O/Ti比が2.8と、処理なしの場合のそれ2.0に比べ増加していて、PZT薄膜中の酸素量が増加していることが示唆されている。従って、ソルゲル法成膜PZT
- 5 T薄膜において、結晶成長させた後に水を含んだ雰囲気中で熱処理を行うことにより、PZT薄膜中の酸素量の制御が可能となる。600°C処理の場合、水圧力100気圧及び200気圧の場合は、Pb/Ti比が7.3と、処理なしの場合のそれ7.4とほぼ同等であるが、1000気圧処理をするとそれは6.5と明らかに減少した。また、700°C及び800°C100気圧の場合もPb/Ti比は
- 10 明らかに処理なしの場合に比べ減少している。このPb/Ti比の減少から、高圧及び高温の水雰囲気熱処理における、PZT薄膜中からのPbの欠落が示唆されている。これらの試料に対し、上電極としてアルミニウムをマスク蒸着で形成し、ソーヤ・タワー回路を用いてD-E曲線を調べてみたところ、600°C1000気圧処理と、800°C100気圧処理の試料においては、強誘電体特有のヒステリシス曲線が観測されず、残りの試料においてはそれが観測された。よって
- 15 、結晶化したPZTや、PZT系のセラミックス薄膜に対し、水を含んだ雰囲気中で熱処理を行う場合、雰囲気水100%であること、雰囲気の圧力が200気圧以下であること、温度が700°C以下であることが望ましい。

- 20 以上の実施例は、ソルゲル法成膜のPZT薄膜における、結晶成長させた後に水を含んだ雰囲気中で熱処理を行う例であるが、もちろん結晶成長させる時に水を含んだ雰囲気中で熱処理を行ってよい。また、薄膜材料もジルコニウム酸チタン酸鉛(Pb(Zr, Ti)O₃:PZT)に限らず、その他のセラミックス材料、

例えば、チタン酸鉛ランタン ($(\text{Pb}, \text{La}) \text{TiO}_3$)、ジルコニウム酸鉛ランタン ($(\text{Pb}, \text{La}) \text{ZrO}_3$)、ジルコニウム酸チタン酸鉛ランタン ($(\text{Pb}, \text{La}) (\text{Zr}, \text{Ti}) \text{O}_3 : \text{PLZT}$)、マグネシウムニオブ酸ジルコニウム酸チタン酸鉛 ($\text{Pb} (\text{Mg}, \text{Nb}) (\text{Zr}, \text{Ti}) \text{O}_3 : \text{PMN-PZT}$)、

5 チタン酸ストロンチウム、ニオブ酸リチウム、ジルコニア、Y-1、ITO等
に本発明を適用してもよい。また、成膜方法もゾルゲル法の他に、MOD (Metallo-Organic Decomposition) 法、スパッタ法、蒸着法で非晶質の薄膜を形成してもよい。

(実施例3)

10 本発明の実施例3は、脱脂後の非晶質状態のゲル薄膜を液体を含む雰囲気下で水熱処理する酸化物セラミックス薄膜の形成方法に関する。

まず酸化物セラミックスのゾルを製造する。例えば、2-n-ブトキシエタノール中にチタニウムテトライソプロポキシド、ペンタエトキシニオブ、テトラ-n-プロポキシジルコニウムを混入し、室温下で20分間攪拌する。次いでジェ

15 タノールアミンを加えて室温下でさらに20分間攪拌する。酢酸鉛と酢酸マグネシウムを加え80℃に加温する。加温した状態で20分間攪拌し、その後室温になるまで自然冷却する。以上の工程で製造された金属アルコキシド溶液をゾルとして用いる。ただしゾルの製造方法は上記に限定されるものではない。

次にシリコン基板に絶縁膜を形成する。シリコン基板は、例えば200μm程度、SiO₂絶縁膜は1μm程度の厚みに形成する。絶縁膜の製造には、公知の熱酸化法等を用いる。次いで下電極を形成する。絶縁膜の上に例えばチタン層や白金層を0.1μm~0.2μmの厚みで積層する。これら層の製造は公知の直流スパッタ法等を用いる。

20

次いで上記製造方法によって製造されたゾルを用いて非晶質の前駆体薄膜を形成する。下電極上にゾルの塗布とその乾燥・脱脂とを繰り返して、複数の層からなる非晶質膜を形成する(例えば4層)。まず上記のようにして製造した金属アルコキシド溶液を下部電極上に一定の厚みに塗布する。例えば公知のスピンコー

25

ト法を用いる場合には、1層当たり毎分500回転で30秒、毎分1500回転で30秒、最後に毎分500回転で10秒間塗布する。ただしソルの塗布法には種々の方法を採用可能である。

さてソルを塗布した段階では、P Z Tを構成する各金属原子は有機金属錯体として分散している。塗布後、一定温度（例えば180度）で一定時間（例えば10分程度）乾燥させる。乾燥により水分が蒸発する。乾燥後、さらに大気雰囲気下において一定の脱脂温度（例えば300℃～400℃の範囲内、好ましくは350℃）で一定時間（30分～60分間）脱脂する。脱脂により金属に配位している有機物が金属から解離し酸化燃焼反応を生じ、大気中に飛散する。脱脂後に残される前駆体膜は金属と酸素のみからなる非晶質膜である。この塗布→乾燥→脱脂の各工程を所定回数、例えば4回繰り返して4層の薄膜層を積層する。多層化するのクラックの発生を防止しながら厚膜化するためである。

次いで非晶質のゲル薄膜を結晶化させるための水熱処理を行う。まず水を水槽に満たす。そして上記の工程で積層された前駆体膜を基板ごと水槽に浸し、オートクレーブ（autoclave）中で一定条件で結晶化を促進させる。水の条件としては、pHが7に調整されていることを要する。水熱処理の圧力は、2気圧以上で20気圧以下に設定する。好適には圧力を10気圧程度にする。水熱処理の温度は、120℃乃至250℃の範囲に設定される。好適には処理温度を200℃程度にする。水熱処理の時間は、10分以上で60分以下に設定する。例えば処理時間を30分程度にする。

最後に結晶化した酸化物セラミックス薄膜の上に、さらに電子ビーム蒸着法、スパッタ法等の技術を用いて上電極を形成する。上部電極の材料は、白金（Pt）等を用いる。厚みは100nm程度にする。

（実施例4）

本発明の実施例4は、非晶質状態の前駆体薄膜をスパッタ法で作成し水熱処理により結晶化させる酸化物セラミックス薄膜の形成方法に関する。

次に、シリコン基板に絶縁膜を形成する。シリコン基板は、例えば200μm

程度、 SiO_2 絶縁膜は $1\mu\text{m}$ 程度の厚みに形成する。絶縁膜の製造には、公知の熱酸化法等を用いる。次いで下電極を形成する。絶縁膜の上に例えばチタン層を $0.1\mu\text{m}$ の厚みで積層する。これら層の製造は公知の直流スパッタ法等を用いる。

- 5 次いでスパッタ法でPZT前駆体膜を形成する。試料原子には、PZT薄膜を組成する原子、すなわち、鉛原子、ジルコニウム原子、チタン原子および酸素原子を含めておく。PbやTiは酸化物として選択スパッタリング可能である。試料原子の量は、水熱処理における若干の成分減少とスパッタリング収量を見越し、結晶後にPZTの組成、例えば、 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.4})\text{O}_3$ の化学量論比通りの成分比が保てるように調整される。スパッタ処理には、公知のスパッタ装置を用い、高周波スパッタ方式を採用可能である。スパッタリング条件としては、公知の範囲で好適な成膜が可能ないように調整される。例えば、スパッタ中の加熱をせずに、スパッタ電力を 500W とし、スパッタ時間を 80 分とする。スパッタガスにはArを用い、雰囲気ガス圧を 4Pa とする。ただしスパッタの条件や方式は上記に限定されるものではない。
- 10
- 15

- 次いでスパッタにより形成した非晶質のPZT前駆体膜を結晶化させるための水熱処理を行う。まず水を水槽に満し、上記の工程でスパッタされたPZT前駆体膜を基板ごと水槽に浸し、オートクレーブ (autoclave) 中で一定条件で結晶化を促進させる。水の条件としては、例えば、pHが7に設定する。水熱処理の
- 20 圧力は、 2 気圧以上で 20 気圧以下に設定する。好適には圧力を 10 気圧程度にする。水熱処理の温度は、 120°C 乃至 250°C の範囲に設定される。好適には処理温度を 200°C 程度にする。水熱処理の時間は、 10 分以上で 60 分以下に設定する。例えば処理時間を 30 分程度にする。

- 最後に結晶化した酸化物セラミックス薄膜の上に、さらに電子ビーム蒸着法、
- 25 スパッタ法等の技術を用いて上電極を形成する。上部電極の材料は、白金 (Pt) 等を用いる。厚みは 100nm 程度にする。

上記のように水中により水熱処理を行って結晶化させることには以下のような

数々のメリットがある。

1) 前駆体薄膜に接する溶液が水なので、酸化物セラミックス薄膜がエッチングされない。

2) 前駆体薄膜に接する溶液が水なので、酸化物セラミックス薄膜の組成が変化

5 することがない。

3) 酸化物セラミックス圧電体薄膜を電極および基板に形成した場合、電極および基板に対しても水は影響を与えないので、電極材料や基板材料の選択範囲が広くなる。

4) 同様に電極以外の構成物、例えば基板に対しても水は影響を与えないので、
10 それら構成物の選択範囲が広くなる。

5) 製造工程でアルカリ水溶液を用いないので、自然環境に有害な廃液が排泄されることがなく自然環境保全に貢献可能である。

6) 水は安価なので、製造コストを低減できる。

なお、以上の実施例は、ゾルゲル法成膜のPZT薄膜における結晶成長法であるが、ゾルゲル法の他に、MOD (Metallo-Organic Decomposition) 法、スパッタ法で非晶質の薄膜を形成してもよい。また、薄膜材料もジルコニウム酸チタン酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$: PZT) に限らず、その他のセラミックス材料、例えば、チタン酸鉛ランタン ($(\text{Pb}, \text{La})\text{TiO}_3$)、ジルコニウム酸鉛ランタン ($(\text{Pb}, \text{La})\text{ZrO}_3$)、ジルコニウム酸チタン酸鉛ランタン ($(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$: PLZT)、マグネシウムニオブ酸ジルコニウム酸チタン酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Nb})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$: PMN-PZT)、チタン酸ストロンチウム、ニオブ酸リチウム、ジルコニア、Y-1、ITO等に本発明を適用してよい。

25 産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明の酸化物セラミックス薄膜の形成方法を用いることにより、酸化物セラミックス薄膜中の酸素量の制御が可能となり、酸素欠損の

少ない酸化物セラミックス薄膜の形成が可能となった。また、本発明の酸化物セラミックス薄膜の形成方法をゾルゲル法成膜セラミックス薄膜の脱脂工程に適用することにより、クラックの発生が起こりにくくなった。

また酸化物セラミックス薄膜の結晶化を水中において水熱処理で行うので、薄膜

- 5 その他の材料に影響を与えることがない。このため広い材料選択が行え低コストで環境に影響を与えない製造方法を提供できる。

請求の範囲

1. 任意の基板上に非晶質状の薄膜を形成する工程および前記任意の基板と非晶質状の薄膜とを加熱し結晶化させる工程を有する酸化物セラミックス薄膜の形成方法において、

非晶質状の薄膜を形成する工程、非晶質状の薄膜を加熱し結晶化させる工程またはこれら工程の後に設けた熱処理工程のいずれか一以上の工程において、水分を含む雰囲気下で処理する工程を含んでいることを特徴とする酸化物セラミックス薄膜の形成方法。

10 2. 前記水分を含む雰囲気下で処理する工程は、当該水分として超臨界状態の水を使用する請求の範囲第1項に記載の酸化物セラミックス薄膜の形成方法。

3. 非晶質状の薄膜を形成する工程は、

前記任意の基板上にゾル溶液を塗布する工程および前記塗布したゾル溶液を乾燥させる工程を含むゾルゲル法またはスパッタ法を使用する請求の範囲第1項に記載の酸化物セラミックス薄膜の形成方法。

4. 前記酸化物セラミックス薄膜を、チタン酸ジルコン酸鉛系薄膜としたことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の酸化物セラミックス薄膜の形成方法。

5. 前記水分を含む雰囲気下で処理する工程を前記熱処理工程において実施する場合に、当該水分を水100%とする請求の範囲第1項に記載の酸化物セラミックス薄膜の形成方法。

6. 前記水分を含む雰囲気下で処理する工程は、

当該雰囲気の圧力を200気圧以下に設定して実施する請求の範囲第1項に記載の酸化物セラミックス薄膜の形成方法。

7. 前記熱処理工程の温度を700℃以下とする請求の範囲第1項に記載の酸化物セラミックス薄膜の形成方法。

8. 任意の基板上に非晶質状の薄膜を形成する工程と前記非晶質状の薄膜を結晶化させる工程とを有する酸化物セラミックス薄膜の形成方法において、

非晶質状の薄膜を結晶化させる工程において、水中において水熱処理を加えることにより前記非晶質状の薄膜を結晶化させることを特徴とする酸化物セラミックス薄膜の形成方法。

9. 前記非晶質状の薄膜を結晶化させる工程では、pHが7に調整された水を使用して水熱処理を加える請求の範囲第8項に記載の酸化物セラミックス薄膜の形成方法。

10. 前記非晶質状の薄膜を結晶化させる工程では、前記水熱処理の圧力を2乃至20気圧の範囲に設定して水熱処理を加える請求の範囲第8項に記載の酸化物セラミックス薄膜の形成方法。

10 11. 前記非晶質状の薄膜を結晶化させる工程では、前記水熱処理の温度を120℃乃至250℃の範囲に設定して水熱処理を加える請求の範囲第8項に記載の酸化物セラミックス薄膜の形成方法。

[1999年6月4日(04.06.99)国際事務局受理:
出願当初の請求の範囲1-11は新しい請求の範囲1-10に
置き換えられた。(2頁)]

1. 任意の基板上に非晶質状の薄膜を形成する工程および前記任意の基板と非晶質状の薄膜とを加熱し結晶化させる工程を有する酸化物セラミックス薄膜の形成方法において、

非晶質状の薄膜を加熱し結晶化させる工程またはこの工程の後に設けた熱処理工程のいずれかの工程において、水分を含む雰囲気下で、かつ、常圧を超えた圧力下で処理する処理工程を含んでいることを特徴とする酸化物セラミックス薄膜の形成方法。

10 2. 前記処理工程は、当該水分として超臨界状態の水を使用する請求の範囲第1項に記載の酸化物セラミックス薄膜の形成方法。

3. 非晶質状の薄膜を形成する工程は、

前記任意の基板上にゾル溶液を塗布する工程および前記塗布したゾル溶液を乾燥させる工程を含むゾルゲル法またはスパッタ法を使用する請求の範囲第1項に記載の酸化物セラミックス薄膜の形成方法。

4. 前記酸化物セラミックス薄膜を、チタン酸ジルコン酸鉛系薄膜としたことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の酸化物セラミックス薄膜の形成方法。

5. 前記処理工程は、

20 当該雰囲気の圧力を200気圧以下に設定して実施する請求の範囲第1項に記載の酸化物セラミックス薄膜の形成方法。

6. 前記熱処理工程の温度を700℃以下とする請求の範囲第1項に記載の酸化物セラミックス薄膜の形成方法。

7. 任意の基板上に非晶質状の薄膜を形成する工程と前記非晶質状の薄膜を結晶化させる工程とを有する酸化物セラミックス薄膜の形成方法において、

25 非晶質状の薄膜を結晶化させる工程において、水中において水熱処理を加えることにより前記非晶質状の薄膜を結晶化させることを特徴とする酸化物セラミックス薄膜の形成方法。

8. 前記非晶質状の薄膜を結晶化させる工程では、pHが7に調整された水を使用して水熱処理を加える請求の範囲第7項に記載の酸化物セラミックス薄膜の形成方法。

9. 前記非晶質状の薄膜を結晶化させる工程では、前記水熱処理の圧力を2乃至20気圧の範囲に設定して水熱処理を加える請求の範囲第7項に記載の酸化物セラミックス薄膜の形成方法。

10. 前記非晶質状の薄膜を結晶化させる工程では、前記水熱処理の温度を120℃乃至250℃の範囲に設定して水熱処理を加える請求の範囲第8項に記載の酸化物セラミックス薄膜の形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/00167

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁶ C01B13/14, C23C18/12, C01G25/00, H01L41/18, H01L27/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁶ C01B13/14, C23C18/12, C01G25/00, H01L41/18, H01L27/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE, OXIDE, PZT, FILM, SUPERCRITICAL, CRYSTAL

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 5-221643, A (Yokogawa Electric Corp.), 31 August, 1993 (31. 08. 93), Claims 1 to 3 ; Par. Nos. [0006] to [0011] (Family: none)	1, 3, 4, 6, 7
X	JP, 5-85706, A (Olympus Optical Co., Ltd.), 6 April, 1993 (06. 04. 93), Claims 1, 2 ; Par. Nos. [0017] to [0024] ; Fig. 1 (Family: none)	1, 3, 4, 6, 7
X	JP, 9-157019, A (Mita Industrial Co., Ltd.), 17 June, 1997 (17. 06. 97), Claim 2 ; Par. Nos. [0012] to [0024] (Family: none)	1, 3, 4, 6-8 10, 11
X	JP, 5-43241, A (NEC Corp., et al.), 23 February, 1993 (23. 02. 93), Claims 1, 2 ; Par. Nos. [0007] to [0013] (Family: none)	1, 3, 4, 6, 7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 24 March, 1999 (24. 03. 99)

Date of mailing of the international search report
 6 April, 1999 (06. 04. 99)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/00167

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 3-212905, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 18 September, 1991 (18. 09. 91), Claim 1 ; Examples (Family: none)	1, 3, 6, 7
X	JP, 3-5306, A (NEC Corp.), 11 January, 1991 (11. 01. 91), Claim 2 ; page 2, lower right column, 1st line from the bottom to page 3, upper left column, line 15 ; Examples (Family: none)	1, 3, 6, 7
A	JP, 9-157019, A (Mita Industrial Co., Ltd.), 17 June, 1997 (17. 06. 97), Claim 2 ; Par. Nos. [0012] to [0024] (Family: none)	2, 5, 9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C01B13/14, C23C18/12, C01G25/00, H01L41/18, H01L27/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C01B13/14, C23C18/12, C01G25/00, H01L41/18, H01L27/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1999年
 日本国登録実用新案公報 1994-1999年
 日本国実用新案登録公報 1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE OXIDE, PZT, FILM, SUPERCritical, CRYSTAL

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 5-221643, A (横川電機株式会社), 31. 8月. 1993 (31. 08. 93) 請求項1-3, [0006]-[0011] (ファミリーなし)	1, 3, 4, 6, 7
X	JP, 5-85706, A (オシロウ光学工業株式会社), 06. 4月. 1993 (06. 04. 93) 請求項1, 2, [0017]-[0024], 図1 (ファミリーなし)	1, 3, 4, 6, 7
X	JP, 9-157019, A (三田工業株式会社), 17. 6月. 1997 (17. 06. 97) 請求項2, [0012]-[0024] (ファミリーなし)	1, 3, 4, 6-8 10, 11
X	JP, 5-43241, A (日本電気株式会社 外1名), 23. 2月. 1993 (23. 02. 93) 3) 請求項1, 2, [0007]-[0013] (ファミリーなし)	1, 3, 4, 6, 7
X	JP, 3-212905, A (松下電器産業株式会社), 18. 9月. 1991 (18. 09. 91) 請求項1, 実施例 (ファミリーなし)	1, 3, 6, 7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 03. 99

国際調査報告の発送日

06.04.1999

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安齋 美佐子



4G

9439

電話番号 03-3581-1101 内線 無機化学

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 3-5306, A(日本電気株式会社) , 11. 1月. 1991(11. 01. 91) 請求項2, 第2頁右下欄下から第1行~第3頁左上欄第15行, 実施例 (ファミリーなし)	1, 3, 6, 7
A	JP, 9-157019, A(三田工業株式会社) , 17. 6月. 1997(17. 06. 97) 請求項2, [0012]-[0024] (ファミリーなし)	2, 5, 9